

(11)Publication number : 2003-212915

(43)Date of publication of application : 30.07.2003

(51)Int.Cl.

C08F 2/44

C08F261/06

G03F 7/039

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-010909

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.01.2002

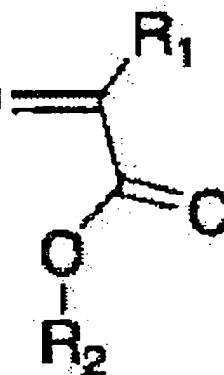
(72)Inventor : MAEDA KAZUHIKO  
KOMORIYA HARUHIKO  
YAMANAKA KAZUHIRO

## (54) POSITIVE RESIST COMPOSITION USING FLUOROCOPOLYMER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive resist composition having highly transparency to radiations ranging from vacuum ultraviolet rays to visible rays, good adhesion to substrates, high film-forming properties, etc., and comprising a new fluorocopolymer and an acid generator.

SOLUTION: The positive resist composition comprises a fluorocopolymer essentially consisting of at least an  $\alpha$ -fluoroalkylacrylic monomer with a moiety represented by formula (1) and a vinyl ether with a moiety represented by formula (2) and an acid generator.



(1)



(2)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

26.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-212915

(P2003-212915A)

(43) 公開日 平成15年7月30日 (2003.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 2 H 0 2 5
261/06		261/06	4 J 0 1 1
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 0 2 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-10909 (P2002-10909)

(22) 出願日 平成14年1月18日 (2002.1.18)

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 前田 一彦

東京都千代田区神田錦町3-7-1

(72) 発明者 小森谷 治彦

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 100108671

弁理士 西 義之

最終頁に続く

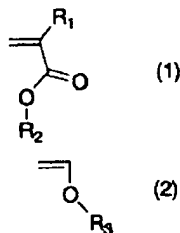
(54) 【発明の名称】 含フッ素共重合体を用いたポジ型レジスト組成物

## (57) 【要約】

【課題】真空紫外線から可視域にいたるまで高い透明性を有し、かつ基板への密着性、高い成膜性等を併せ持つ新規な含フッ素共重合体と酸発生剤からなるポジ型レジスト組成物の提供。

【解決手段】少なくとも一般式(1)で表されるα位にフルアロアルキル基を有するアクリル系単量体、および一般式(2)で表されるビニルエーテルを必須成分とする含フッ素共重合体および酸発生剤からなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

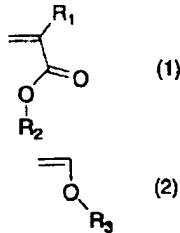


1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一般式(1)で表される $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアクリル系単量体、および一般式(2)で表されるビニルエーテルを必須成分とする含フッ素共重合体および酸発生剤からなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【化1】

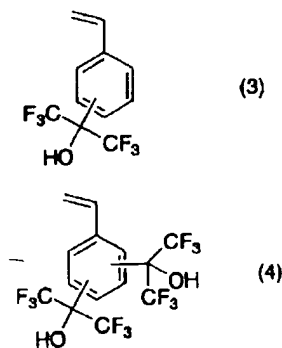


(式中、 $R_1$ は炭素数1~4のフルオロアルキル基、 $R_2$ は水素単独でも良く、またはフッ素原子、ハロゲン原子、酸素原子並びに分岐を含んでも良い炭化水素基または芳香族や脂環式炭化水素を有する環状体であり、 $R_3$ は、フッ素原子、ハロゲン原子、酸素原子並びに分岐を含んでも良い炭化水素基または芳香族や脂環式炭化水素を有する環状体であって、少なくとも $R_2$ の一部に酸不安定性基を含有する)。

【請求項2】  $R_1$ 、 $R_3$ の両方にフッ素を含有する請求項1記載の含フッ素共重合体を用いることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

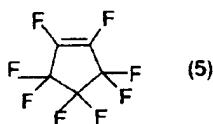
【請求項3】 一般式(3)または一般式(4)の一方または両方の含フッ素スチレン系単量体を共重合した含フッ素共重合体を用いる請求項1、2記載のポジ型レジスト組成物。

【化2】



【請求項4】 式(5)の含フッ素環状オレフィンを共重合した含フッ素共重合体を用いる請求項1または2記載のポジ型レジスト組成物。

【化3】

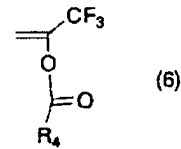


【請求項5】 一般式(6)の含フッ素エステル化合物

2

を共重合した含フッ素共重合体を用いる請求項1または2記載のポジ型レジスト組成物。

【化4】



(式中、 $R_4$ は分岐を含んでもよい炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数3~20のシクロアルキル基であって、部分的にフッ素原子を含んでもよい)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の構造の含フッ素アクリレートおよびビニルエーテルを必須成分として共重合した含フッ素共重合体と酸発生剤を含有したポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フッ素系化合物は、フッ素の持つ撥水性、撥油性、低吸水性、耐熱性、耐候性、耐腐食性、透明性、感光性、低屈折率性、低誘電性などの特徴から先端材料分野を中心として幅広い応用分野で使用または開発が続けられている。特に、紫外線領域(特に真空紫外波長域)での透明性を応用したレジスト材料などの分野で活発な研究開発が行われている。レジスト材料、特に最近の半導体製造工程に主として使用されるポジ型レジストにおける高分子設計としては、できるだけ多くのフッ素を導入することで使用波長での透明性を実現しつつ、酸不安定性、基板への密着性、高いガラス転移点(硬度)を実現させようとするものである。しかしながら、フッ素含量を増加させることで各波長での透明性を高めた高分子化合物は種々提案されているが、特に十分な透明性を高めた高フッ素含有の樹脂であって、さらに親水性、密着性を同時に付与した工夫をしている例は少ない。最近になって、特に真空紫外線領域の次世代F<sub>2</sub>レジスト分野においてヒドロキシ基含有のフッ素系スチレンやヒドロキシ基含有のフッ素系ノルボルネン化合物が発表されたことで、フッ素を含有し、かつヒドロキシ基の極性を共存させる考え方が見られるようになってきた。しかしながら、芳香環やカルボニル結合を含有した系において材料設計を行うケースがまだまだ多く、基材への密着性や親水性を保ちながら真空紫外域での高い透明性が実現できるようなポジ型レジストに関しては十分に開発されたとはいえない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、高いフッ素含量を有し、芳香環やカルボニル結合を低減させた特定の共重合組成により、真空紫外線から可視域にいたるまで高い透明性を有し、かつ基板への密着性、高

い成膜性等を併せ持つ新規な含フッ素共重合体と酸発生剤からなるポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0004】

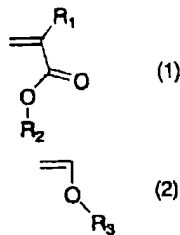
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、工業的にも使いやすいとされるアクリル酸系単量体とビニルエーテルを必須成分として組み合わせた含フッ素共重合体および酸発生剤の組み合わせが優れたポジ型レジスト特性を示すことを見出した。

【0005】すなわち本発明は、少なくとも一般式

(1) で表される $\alpha$ 位にフルオロアルキル基を有するアクリル系単量体、および一般式(2)で表されるビニルエーテルを必須成分とする含フッ素共重合体である。

【0006】

【化5】



【0007】(式中、 $R_1$ は炭素数1~4のフルオロアルキル基、 $R_2$ は水素単独でも良く、またはフッ素原子、ハロゲン原子、酸素原子並びに分岐を含んでも良い炭化水素基または芳香族や脂環族を有する環状体であり、 $R_3$ は、フッ素原子、ハロゲン原子、酸素原子並びに分岐を含んでも良い炭化水素基または芳香族や脂環族を有する環状体であって、少なくとも $R_2$ の一部に酸不安定性基を含有する)であって、さらには特定の第3成分を好適に使用できる含フッ素共重合体を見出し、かつ当該共重合体と酸発生剤の組み合わせがレジスト材料として十分なポジ型性能を発現することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0009】本発明の含フッ素共重合体は、少なくとも分子中に一般式(1)の含フッ素アクリル系単量体と一般式(2)のビニルエーテルを必須成分として共重合することによって達成される。

【0010】すなわち、本発明で使用できる一般式

(1)の含フッ素アクリル系単量体は、 $\alpha$ 位である $R_1$ に炭素数1~4のフルオロアルキル基を有するアクリル酸単量体である。 $R_1$ として好ましいフルオロアルキル基は $CF_3$ 、または $C_2F_5$ である。また、本発明で使用できる $R_2$ は水素原子でも良く、またフッ素原子、ハロゲン原子、酸素原子並びに分岐を含んでも良い炭化水素基または芳香族や脂環族を有する環状体であるが少なくと

もその一部に酸不安定性基を含有する必要がある。その条件を満たしていれば、 $R_2$ の構造は限定されない。一般的にヒドロキシ基含有の化合物を $\alpha$ 位に $CF_3$ や $C_2F_5$ を有したアクリル酸またはアクリル酸クロリドとエステル化することで合成される。

【0011】当該 $R_2$ の一部に必要な酸不安定性基としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アダマンチル基などに代表されるの環式酸不安定性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェナシル基、メチルチオフェナシル基、 $\alpha$ -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチオベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジル基、ビベロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 $n$ -プロポキシカルボニルメチル基、 $i$ -プロポキシカルボニルメチル基、 $n$ -ブトキシカルボニルメチル基、 $t$ -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1- $n$ -プロポキシカルボニルエチル基、1- $i$ -プロポキシカルボニルエチル基、1- $n$ -ブトキシカルボニルエチル基、1- $t$ -ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。

【0012】また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、 $i$ -プロピル基、sec-ブチル基、 $t$ -ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、 $i$ -プロピルジメチルシリル基、メチルジ- $i$ -プロピルシリル基、トリ- $i$ -プロピルシリル基、 $t$ -ブチルジメチルシリル基、メチルジ- $t$ -ブチルシリル基、トリ- $t$ -ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル

ル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-*i*-プロピルゲルミル基、トリ-*i*-プロピルゲルミル基、*t*-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-*t*-ブチルゲルミル基、トリ-*t*-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0013】また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ビバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジボイル基、ビベロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、*p*-トルエンシルボニル基、メシル基等を挙げることができる。さらに、前記環式酸不安定性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブプロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基、ノルボルネン基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基などのアルキルアダマンチル基等を挙げることができる。

【0014】これらの酸不安定性基のうち、*t*-ブチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、アルキルアダマンチル基などは特に一般的置換基として好適である。

【0015】また、当該R<sub>2</sub>はその一部分または全部がフッ素化されていても良い。フッ素含有の置換基として特に好適に使用されるものにフルオロアルキル基、ヘキサフルオロカルビノール基であって、当該含フッ素置換基が環状構造に付与した特定の含フッ素置換基なども挙げられる。また前述した酸不安定性基の一部がフッ素化

された置換基を使用することもできる。これらのR<sub>2</sub>を使用する目的としては、前述の酸不安定性基によるポジ型感光性をはじめ、透明性、有機溶媒やアルカリ水溶液への溶解性、高いガラス転移点、環状構造によるエッチング耐性、密着性などの特徴を付与させることであり、本発明の応用分野ごとに使い分けることが可能であり、複数の種類のR<sub>2</sub>を同時に使用することも可能である。

【0016】すなわち、本発明において最も好ましいR<sub>2</sub>の組み合わせとしては、酸不安定性基からなる置換基とフッ素を含有した2種類のR<sub>2</sub>を同時に含有させることである。

【0017】一般式(1)のR<sub>2</sub>として必要な酸不安基の組成比としては全体の10モル%以上であり、10モル%未満ではポジ型レジスト特性が十分ではない。本発明に使用できる一般式(2)のビニルエーテルは特に限定されないが、環状構造やフッ素を含有したビニルエーテルが好適に使用できる。すなわち使用できるR<sub>2</sub>としては前述したR<sub>2</sub>で説明したもののうち単独の水素原子を除いたすべての置換基である。

【0018】好ましいR<sub>2</sub>を例示するならば、メチル基、エチル基などのアルキル基、トリフルオロエチル基やC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>を有するフルオロアルキル基、ヘキサフルオロイソプロピル基、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルネン基、アダマンチル基、ブチラクトン基、さらにはこれらにヒドロキシ基、ヘキサフルオロカルビノール基を組み合わせたものが好ましく採用される。具体的に例示すると、アルキルビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*sec*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテルなどをあげることができる。また、パーフルオロアルキルビニルエーテルとしては、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロプロピルビニルエーテル、パーフルオロイソプロピルビニルエーテル、パーフルオロブチルビニルエーテル、パーフルオロイソブチルビニルエーテル、パーフルオロ-*sec*-ブチルビニルエーテル、パーフルオロ-*t*-ブチルビニルエーテル、パーフルオロペンチルビニルエーテル、パーフルオロヘキシルビニルエーテル、パーフルオロオクチルビニルエーテル、パーフルオロドデシルビニルエーテルなどをあげることができる。また、ヒドロキシ基を有するビニルエーテル類として、ヒドロキシメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニ

ルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサジメタノールビニルエーテルなどがあげられる。アリルエーテル類も使用でき、その例としてはメチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ペンジルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどがあげられる。ヒドロキシル基を有するアリルエーテル類としては、例えばエチレングリコールモノアリルエーテル、プロピレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ヒドロキシブチルアリルエーテルなどのアルキレングリコールモノアリルエーテル類、またはアリルアルコール、グリセリンモノアリルエーテルなどの多価アルコールのアリルエーテル類があげられる。また、エポキシ基を有するビニルエーテル、アリルエーテルがあげられる。また、β-ケトエステル基を含有するビニルエーテルまたはアリルエーテルとしては、アセト酢酸アリルなどがあげられる。さらに、トリメトキシビニルエーテルなどの加水分解性基を有する珪素を含んだビニルエーテルもあげることができる。

【0019】本発明は、すでに説明したように一般式

(1)、(2)の単量体を必須成分として共重合されるが、さらに別の共重合可能な第3成分の単量体を単独または複数使用することができる。その第3成分としては一般式(1)、(2)の共存下で共重合反応性があれば特に限定されない。すなわち本発明でしようできる第3成分を具体的に例示するならば、少なくとも、オレフィン、フルオロオレフィン、ヘキサフルオロアセトン、環状オレフィン、環状フルオロオレフィン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物、ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物、無水マレイン酸、ビニルシランの一種以上の単量体との共重合体が好適である。さらに一般式(1)に示された範囲以外の他のビニルエーテルとも共重合が可能である。すなわち、オレフィンとしては、エチレン、プロピレンシクロヘキセンなど、フルオロオレフィンとしては、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、オクタフルオロシクロペンテンなどが例示できる。

【0020】また、本発明で使用するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとしてはエステル側鎖について特に制限なく使用できるが、公知の化合物を例示するならば、メチルアクリレート又はメタクリレート、エチルアクリレート又はメタクリレート、n-プロピルアクリレート又はメタクリレート、イソプロピルアクリレート又はメタクリレート、n-ブチルアクリレ-

ト又はメタクリレート、イソブチルアクリレート又はメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート又はメタクリレート、n-オクチルアクリレート又はメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート又はメタクリレート、ラウリルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール基を含有したアクリレート又はメタクリレート、さらにアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどの不飽和アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルコール含有のビニルシランやアクリル酸またはメタクリル酸エステル、t-ブチルアクリレート又はメタクリレート、3-オキソシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、アダマンチルアクリレート又はメタクリレート、アルキルアダマンチルアクリレート又はメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、トリシクロデカニルアクリレート又はメタクリレート、ラクトン環やノルボルネン環などの環構造を有したアクリレートまたはメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸などが使用できる。さらにαシアノ基含有の上記アクリレート類化合物や類似化合物としてマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などを共重合することも可能である。また、本発明で使用する含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステルは、エステル部位にフッ素を含有したアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであって、α位にシアノ基が導入されていても良い。そのエステル部位にフッ素を含有する単量体としては、前述のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとして説明したエステル側鎖の一部がフッ素化されたものは特に制限なく使用できる。すなわち上述のエステル部位としてフルオロアルキル基や、また環状構造とフッ素を共存する単位であって、その環状構造が例えばフッ素やトリフルオロメチル基で置換された含フッ素ベンゼン環、含フッ素シクロペンタン環、含フッ素シクロヘキサン環、含フッ素シクロヘプタン環、含フッ素ノルボルネン基、含フッ素置換基含有のノルボルネン基、含フッ素置換基含有のアダマンチル基等を有する単位などを有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルである。またエステル部位が含フッ素のt-ブチルエステル基であるアクリル酸またはメタクリル酸のエステルなども使用可能である。

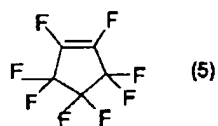
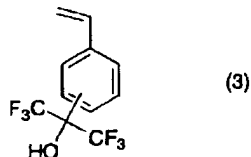
【0021】さらに、本発明に使用できるスチレン系化合物、含フッ素スチレン系化合物としてはスチレン、フッ素化スチレン、ヒドロキシルスチレンなどの他、ヘキサフルオロカルビノール基が一つ又は複数個結合した化合物も使用できる。またトリフルオロメチル基で水素を置

換したスチレンまたはヒドロキシスチレン、 $\alpha$ 位にハロゲン、アルキル基、含フッ素アルキル基が結合した上記スチレンまたは含フッ素スチレン系化合物なども使用可能である。

【0022】ノルボルネン化合物、含フッ素ノルボルネン化合物は、一核または複数の核構造を有するノルボルネン単量体であって、これらは特に制限なく一般式

(1)～(4)の単量体と共重合することが可能である。この際、含フッ素オレフィン、アリルアルコール、含フッ素アリルアルコール、アクリル酸、 $\alpha$ フルオロアクリル酸、メタクリル酸、ビニルエステル、含フッ素ビニルエステル、本明細書で記載したすべてのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル、含フッ素アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルなどの不飽和化合物と、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンとを用いてDiels Alder付加反応を行ったノルボルネン化合物が好ましく採用される。

【0023】一方、アリルエーテル、ビニルエステルなどは、一般的に本発明による一般式(1)～(4)および



【0026】(一般式(6)中、 $R_4$ は分岐を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数3～20のシクロアルキル基であって、部分的にフッ素を含んでもよい)。

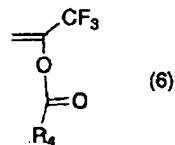
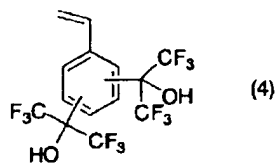
【0027】これらのうち、一般式(3)、(4)のヘキサフルオロカルビノール基は $R_4$ と同様の酸不安定基やその他の置換基で保護することも可能である。本発明によれば、一般式(1)、(2)の単量体の共重合組成比としては特に制限はなく採用されるが、10～100%の間で選択することが好ましい。さらに好ましくは20～100%であり、20%未満では十分な解像度が発現しない。本発明にかかる高分子化合物の重合方法としては、一般的に使用される方法であれば特に制限されないが、ラジカル重合、イオン重合などが好ましく、場合により、配位アニオン重合やリビングアニオン重合などを使用することも可能である。ここではより一般的なラジカル重合法を説明する。すなわち、ラジカル重合開始剤あるいはラジカル開始源の存在下で、塊状重合、溶液重合、懸濁重合または乳化重合などの公知の重合方法により、回分式、半連続式または連続式のいずれかの操作

\*び式(5)の単量体との重合反応性が乏しいとされているが、その共重合比により導入することが可能であり、例えば、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基などのヒドロキシ基を含有しても良いアルキルビニルエーテルであって、その水素の一部または全部がフッ素で置換されていても良い。またシクロヘキシルビニルエーテルやその環状構造内に水素やカルボニル結合を有した環状型ビニルエーテル、またそれらの環状型ビニルエーテルの水素の一部または全部がフッ素で置換された単量体も使用できる。なお、アリルエーテル、ビニルエステル、ビニルシランについても公知の化合物であれば特に制限なく使用することが可能である。また、本発明で説明した第3成分としての共重合性化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。

【0024】本発明で好適に使用できる第3成分を挙げると、一般式(3)、(4)、(6)および式(5)に示した単量体である。

【0025】

【化6】



でおこなえばよい。

【0028】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例としてアゾ系化合物、過酸化物系化合物、レドックス系化合物が挙げられ、とくにアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、過酸化ベンゾイル等が好ましい。

【0029】重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。また、重合反応においては、重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては、ラジカル重合を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチルなどのエステル系、アセトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系、トルエン、シクロヘキサンなどの炭化水素系、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶剤などがある。また水、エーテル系、環状エーテル系、フロン系、芳香族系、などの種々の溶媒を使用することも可能である。これらの溶剤は単独でもあるいは2種類

11

以上を混合しても使用できる。また、メルカプタンのような分子量調整剤を併用してもよい。共重反応の反応温度はラジカル重合開始剤あるいはラジカル重合開始源により適宜変更され、通常は20～200℃が好ましく、特に30～140℃が好ましい。

【0030】このようにして得られる本発明にかかる高分子化合物の溶液または分散液から、媒質である有機溶媒または水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈殿ろ過または減圧下での加熱留出等の方法がある。また、有機溶媒中で重合し、そのままレジスト組成物として使用することも、沸点の差を利用した溶媒置換法にてレジスト組成物とすることもできる。

【0031】また、前述した一般式(1)、(3)、(4)の酸不安定性基は重合後に高分子反応として付与させることもできる。

【0032】本発明にかかる高分子化合物の数平均分子量としては、通常、1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲が適切である。

【0033】次に、ここまで説明した含フッ素共重合体を用いたポジ型レジスト組成物について記述する。

【0034】本発明のレジスト組成物は、通常は本発明の含フッ素共重合体を有機溶媒に溶解させて応用に供する。使用できる有機溶媒としては含フッ素共重合体が可溶であれば特に制限されないが、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができる。より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N、N-ジアルキルホルムアミド類、N、N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0035】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメ

12

チルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート、イソプロピルエーテルアセテート、イソプロピルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0036】さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ターペン系の石油ナフサ溶媒やパラフィン系溶媒等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0037】本発明によるレジスト組成物は、酸の作用によりアルカリ性水溶液に対する溶解性が発現するタイプである。すなわち酸不安定置換基を有した本発明の含フッ素共重合体は、活性エネルギー線が照射される前にはアルカリ性水溶液に不溶もしくは難溶であって、活性エネルギー線を照射したことにより酸発生剤から発生した酸により加水分解されアルカリ性水溶液に対して溶解性を示すようになる。本発明に使用できる酸発生剤としては光、電子線、X線などにより強酸が発生するものであれば特に限定されないが、特に超強酸のオニウム塩化合物が好ましい。一例を具体的に例示するならば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、



ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス(4-*n*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*n*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*n*-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルフォニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルフォニウム10-カンファースルホネート等が好ましい。また、含フッ素スルフォニルイミド〔例えばHN(Q, SC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>〕などの超強酸を用いたオニウム塩化合物も好適に採用される。また、前記オニウム塩化合物の他に、ハロゲン含有化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物、ジアゾメタン化合物等を使用することができる。これらの他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0038】また、一般的にレジスト組成物には酸拡散制御剤が配合されるが、本発明ではその種類も特に制限なく使用できる。特にレジストパターン形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、含窒素有機化合物としては、例えば、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルアミン、ジ-*n*-ヘプチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2,

2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等、または、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン等を挙げることができる。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0039】レジスト組成物の添加剤として、場合により界面活性剤が配合される。その目的は表面のスムージング、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。界面活性剤の配合量は、感光射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0040】その他、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等の増感剤、染料あるいは顔料、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等を混合使用すること

も可能である。

【0041】前述のようにして調製された組成物溶液は、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー、半導体製造に使用される各工程での基板上にレジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F<sub>2</sub>レーザー（波長157nm）や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等、さらにはAr<sub>2</sub>、ArKrFレーザーなども使用することができる。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0042】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0043】本発明の応用分野は、さらに所望により混和性のある添加物、例えば付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、消泡剤、相溶化剤、密着剤、酸化防止剤などの種々添加剤を含有させることができる。

【0044】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。本発明のポジ型レジスト組成物を製造するにあたり、含フッ素共重合体を重合した。モノマーの略号または構造は、以下に示すとおりである。

【0045】

TFMA-B : α-トリフルオロメチルアクリル酸 t-ブチル

TFMA-TFE : α-トリフルオロメチルアクリル酸トリフルオロエチル

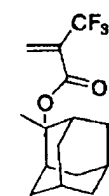
TFMA-HFIP : α-トリフルオロメチルアクリル酸ヘキサイソプロピル

TFMA-MAD : α-トリフルオロメチルアクリル酸メチルアダマンチル（下図参照）

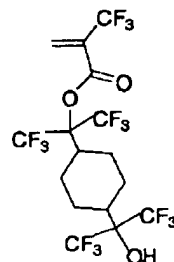
TFMA-H-BisHFAB : 下記モノマー

【0046】

【化7】



TFMA-MAD



TFMA-H-BisHFAB

【0047】

TFE-VE : トリフルオロエチルビニルエーテル

シクロヘキシルビニルエーテル : シクロヘキシルビニルエーテル

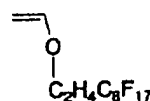
HEVE : ヒドロキシエチルビニルエーテル

C8F17エチルビニルエーテル : 下記モノマー

【0048】

【化8】

C8F17エチルビニルエーテル



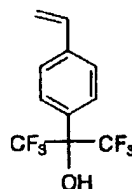
C8H17エチルビニルエーテル

【0049】4-HFA-ST : 4-(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) スチレン（下図参照）

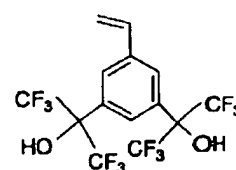
3,5-HFA-ST : 3,5-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) スチレン（下図参照）

【0050】

【化9】



4-HFA-ST



3,5-HFA-ST

【0051】

TFM-VA : トリフルオロメチルビニルアセテート

MA-B : メタクリル酸 t-ブチル

50 TFMA-M : α-トリフルオロメチルアクリル酸メ

チル

CTFE : クロロトリフルオロエチレン

OFCPE : オクタフルオロシクロペンテン

「合成例1」  $\alpha$ -トリフルオロメチルメタクリル酸  
t-ブチル/ $\alpha$ -トリフルオロメチルメタクリル酸トリフルオロエチル/ $\alpha$ -トリフルオロエチルビニルエーテルの例

攪拌機を備えたガラス製反応器に $\alpha$ -トリフルオロメチルメタクリル酸-t-ブチル(以下、TFMA-Bという)10.0g(51mmol)、 $\alpha$ -トリフルオロメチルアクリル酸トリフルオロエチル(以下、TFMA-TFEという)11.3g(51mmol)、トリフルオロエチルビニルエーテル 6.4g(51mmol)、t-ブチルパーオキシビバレート(P-PV) 0.27g(1.53mmol)、トルエン13.8mlを仕込み、反応器内を窒素で置換した。反応器を徐々に昇温し、60℃で64時間攪拌しながら反応した。反応終了後、テトラヒドロフランを20ml加えて一旦樹脂を溶解した後、n-ヘキサン500ml中に投入して再沈して樹脂を析出させ、これをろ過して樹脂を取り出した。70℃で真空乾燥することによって、白色固体の重合体を得た。収量11.6g(収率42%)。得られた樹脂の一部はテトラヒドロフランに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(G.P.C)によって、ポリスチレンを標準物質とした分子量を測定した。この結果、分子量およびその分布は、 $M_n=19,000$ 、 $M_w=32,300$ 、分子量分散( $M_w/M_n$ )=1.7であった。反応条件等を表1に示した。溶媒に対する溶解\*

\*性は、アセトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、テトラヒドロフランに可溶であって、n-ヘキサンには不溶であった。

「合成例2~8」および「合成比較例1」モノマーを変更して合成例1と同様な操作で合成例2~8に示す樹脂を合成した。反応条件および結果を表1に示した。溶媒に対する溶解性は、アセトン、メチルイソブチルケトン(MIBK)、テトラヒドロフランに可溶であって、n-ヘキサンには不溶であった。

「合成例2」(TFMA-MAD/C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>エチルビニルエーテル)系

「合成例3」(TFMA-B/TFMA-H-BisHFAB/シクロヘキシルビニルエーテル)系

「合成例4」(TFMA-B/C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>エチルビニルエーテル/4'-HFA-ST)系

「合成例5」(TFMA-MAD/C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>エチルビニルエーテル/3,5-HFA-ST)系

「合成例6」(TFMA-B/シクロヘキシルビニルエーテル/OFCPE)系

「合成例7」(TFMA-MAD/ヒドロキシブチルビニルエーテル/TFM-V)系

「合成例8」(FMA-B/トリフルオロメチルビニルエーテル/CTFE)系

「合成比較例1」(TFMA-M/トリフルオロエチルビニルエーテル)系

[0052]

[表1]

	仕込みモノマー	仕込量 (g) (mmol)	重合開始剤 仕込量 g (mmol)	重合溶媒 (溶媒量g)	重合温度 (℃)	収量 (g) 収率 (%)	分子量 $M_n$ $M_w$ $M_w/M_n$
合成例1	TFMA-B	10.0 (51)	P-PV	トルエン (13.8)	60	11.6 (42%)	$M_n$ : 19,000
	TFMA-TFE	11.3 (51)	0.27 (1.53)				$M_w$ : 32,300
	TFE-VE	6.4 (51)					$M_w/M_n$ : 1.70
合成例2	TFMA-MAD	10.0 (35)	AIBN	酢酸ブチル (13.5)	70	10.3 (38%)	$M_n$ : 30,000
	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> エチルビニルエーテル	17.0 (35)	0.11 (0.70)				$M_w$ : 54,000
合成例3	TFMA-B	10.0 (51)	AIBN	トルエン (19.8)	70	27.1 (70%)	$M_n$ : 36,200
	TFMA-H-BisHFAB	22.3 (51)	0.25 (1.53)				$M_w$ : 68,800
	シクロヘキシルビニルエーテル	6.4 (51)					$M_w/M_n$ : 1.90
合成例4	TFMA-B	10.0 (51)	P-PV	トルエン (24.4)	60	24.9 (51%)	$M_n$ : 19,500
	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> エチルビニルエーテル	25.0 (51)	0.27 (1.53)				$M_w$ : 35,100
	OFCPE	13.8 (51)					$M_w/M_n$ : 1.80
合成例5	TFMA-MAD	10.0 (35)	P-PV	酢酸ブチル (21.5)	60	12.6 (30%)	$M_n$ : 22,000
	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> エチルビニルエーテル	17.0 (35)	0.18 (1.05)				$M_w$ : 37,400
	3,5-HFA-ST	15.1 (35)					$M_w/M_n$ : 1.70
合成例6	TFMA-B	10.0 (51)	AIBN	トルエン (21.0)	70	12.2 (29%)	$M_n$ : 10,200
	TFMA-HFIP	14.8 (51)	0.34 (2.04)				$M_w$ : 21,400
	シクロヘキシルビニルエーテル	6.4 (51)					$M_w/M_n$ : 2.10
合成例7	OFCPE	10.8 (51)		酢酸ブチル 9.25	60	4.1 (15%)	$M_n$ : 7,000
	TFMA-MAD	10.0 (35)	P-PV				$M_w$ : 21,000
	DEVE	3.1 (35)	0.24 (1.40)				$M_w/M_n$ : 3.00
合成例8	TFMA-B	10.0 (51)	P-PV	トルエン 11.15	60	7.8 (25%)	$M_n$ : 8,800
	TFE-VE	6.4 (51)	0.27 (1.53)				$M_w$ : 18,500
	CTFE	6.9 (51)					$M_w/M_n$ : 2.10
比較合成例	TFMA-M	10.0 (70)	P-PV	トルエン 9.45	60	8.1 (43%)	$M_n$ : 9,600
	TFE-VE	8.9 (70)	0.24 (1.40)				$M_w$ : 18,200
							$M_w/M_n$ : 1.90

【0053】「実施例1」 合成例1で得られた含フッ素共重合体100重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルに総固形分濃度が15%になるように溶解

した(溶液1A)。次いで、溶液Aに酸発生剤としてトリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量部、酸拡散制御剤としてトリ-n-オクチ

ルアミンを0.5重量部溶解させ、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過してレジスト溶液（溶液1B）を調整した。これらをスピンコートし、膜厚100ナノメートルの光透過率を真空紫外線である波長157nmの光にて測定したところ78%の高い透明性を示した。

【0054】次いで、この溶液1Aを6インチのシリコンウェハー上にスピンコートし膜厚155ナノメートルの膜を得た後、80℃で乾燥したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であつた。一方、同様にして溶液1Bをスピンコートしたところ膜厚151ナノメートルのレジスト膜を得た。次に80℃で60秒ブリベークを行った後、KrFエキシマレーザー248nmを照射し、120℃で120秒加熱したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に溶解した。現像の結果、溶解パターンは良好で現像欠陥も見られなかったことから、良好なポジ型のレジスト挙動が確認された。結果は表に示す。

「実施例2～8」合成例2で得られた樹脂を実施例1と同様にプロピレングリコールモノメチルエーテルに総固形分濃度が15%になるように溶解した（溶液2A）。さらに同様にして実施例3～8のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液（溶液3A～8A）を得た。

【0055】次に第1表に示す組成で溶液2A～8Aに対して、それぞれの合成例で得られた含フッ素共重合体100重量部に対して、酸発生剤、酸拡散制御剤を表に示す組成で混合し、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過してレジスト溶液（3B～8B）を調整した。これらの溶液の157nmでの透明性を測定したところいずれも表に示す高い透明性であつた。次いで、この溶液2A～8Aを6インチのシリコンウェハー上にスピンコートし、それぞれの膜厚の膜を得た後、80℃で\*

\*乾燥したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であつた。一方、同様にして溶液2B～8Bをスピンコートしたところ膜厚151ナノメートルのレジスト膜を得た。次に80℃で60秒ブリベークを行った後、KrFエキシマレーザー248nmを照射し、120℃で120秒加熱したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に溶解した。現像の結果、溶解パターンは良好で現像欠陥も見られなかったことから、良好なポジ型のレジスト挙動が確認された。その結果を表に示す。

「比較例1」合成比較例2で得られた樹脂を実施例1と同様にプロピレングリコールモノメチルエーテルに総固形分濃度が15%になるように溶解した（溶液2H）。

【0056】次に第1表に示す組成で溶液に対して、合成比較例2で得られた含フッ素共重合体100重量部に対して、酸発生剤、酸拡散制御剤を表に示す組成で混合し、孔径0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターでろ過してレジスト溶液（2I）を調整した。これらの溶液の157nmでの透明性を測定したところいずれも第表に示す高い透明性であつた。次いで、この溶液2Hを6インチのシリコンウェハー上にスピンコートし、それぞれの膜厚の膜を得た後、80℃で乾燥したところ、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であつた。一方、同様にしてレジスト溶液2Iをスピンコートしたところ膜厚149ナノメートルのレジスト膜を得た。次に80℃で60秒ブリベークを行った後、KrFエキシマレーザー248nmを照射し、120℃で120秒加熱したが、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に不溶であつた。その結果を表2示す。

【0057】

【表2】

	含フッ素共重合体(部)	酸発生剤(部)	酸拡散制御剤(部)	溶媒	157nm 透過率%	ポジ型挙動
実施例1	合成例1 (100)	PAG1 (2)	A1 (0.5)	PGMEA	78	○
実施例2	合成例2 (100)	PAG2 (2)	A2 (0.5)	PGMEA	83	○
実施例3	合成例3 (100)	PAG3 (2)	A1 (0.7)	PGMEA	74	○
実施例4	合成例4 (100)	PAG1 (4)	A2 (0.7)	PGMEA	70	○
実施例5	合成例5 (100)	PAG2 (2)	A1 (0.5)	PGMEA	81	○
実施例6	合成例6 (100)	PAG3 (4)	A2 (0.5)	PGMEA	73	○
実施例7	合成例7 (100)	PAG1 (3)	A1 (0.7)	PGMEA	69	○
実施例8	合成例8 (100)	PAG2 (3)	A2 (0.7)	PGMEA	72	○
比較例1	合成比較例1 (100)	PAG1 (2)	A1 (0.5)	PGMEA	65	×

略号は以下の通りである。

PAG1:トリフェニルスルフォニウムトリフルオロメタンスルホネート

PAG2:トリフェニルスルフォニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

PAG3:ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート

A1:トリ-n-オクチルアミン

A2:トリエタノールアミン

PGMEA:プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

ポジ型挙動あり:○、ポジ型挙動なし:×

フロントページの続き

(72)発明者 山中 一広

埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ  
ル硝子株式会社化学研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AA03 AA14 AA18 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10  
CB08 CB14 CB41 CB45 FA17  
4J011 PA90 SA78 SA79 SA83 SA84  
SA87 WA01  
4J026 AA37 BA05 BA06 BA08 BA24  
BA25 BA44 DB06 DB11 DB12  
DB32 DB36

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the positive-resist constituent containing the fluorine-containing copolymer which copolymerized the specific fluorine-containing acrylate and the vinyl ether of structure as an indispensable component, and an acid generator.

[0002]

[Description of the Prior Art] Use or development is continued in the applicable field broad as a core in the advanced material field from the descriptions, such as the water repellence in which a fluorine has a fluorine system compound, oil repellency, low absorptivity, thermal resistance, weatherability, corrosion resistance, transparency, photosensitivity, low refractive-index nature, and a low dielectric. Active researches and developments are done in fields, such as a resist ingredient to which the transparency in an ultraviolet-rays field (especially vacuum-ultraviolet wavelength region) was applied especially. It is going to realize acid instability, the adhesion to a substrate, and a high glass transition point (degree of hardness), realizing transparency in operating wavelength by introducing as many fluorines as possible as a macromolecule design in the positive resist mainly used for a resist ingredient, especially the latest semi-conductor production process. However, although various high molecular compounds which raised the transparency in each wavelength by making a fluorine content increase are proposed, it is resin of the high fluorine content which raised sufficient transparency especially, and there are few examples which are carrying out the work which gave a hydrophilic property and adhesion further to coincidence. The view which a fluorine is contained [ view ] and makes the polarity of a hydroxy group recently live together by the fluorine system styrene of hydroxy group content and the fluorine system norbornene compound of hydroxy group content having been especially announced in the next-generation F2 resist field of a vacuum-ultraviolet-radiation field has come to be seen. However, in the system containing a ring or carbonyl association, a materials design is performed still more in many cases, and it cannot be said that it was fully developed about the positive resist which can realize high transparency in a vacuum-ultraviolet region, maintaining the adhesion or the hydrophilic property to a base material.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention is to offer the positive-resist constituent which consists of a new fluorine-containing copolymer which has a high fluorine content, has high transparency with the specific copolymerization presentation which reduced a ring and carbonyl association until it reaches a visible

region from vacuum ultraviolet radiation, and has the adhesion to a substrate, high membrane formation nature, etc., and an acid generator.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons showed and did the thing header of the positive-resist property excellent in the combination of the fluorine-containing copolymer which combined the acrylic-acid system monomer it is supposed that is easy to use also industrially as a result of repeating examination wholeheartedly, in order to solve the aforementioned technical problem, and vinyl ether as an indispensable component, and an acid generator.

[0005] That is, this inventions are the acrylic monomer which has a FURUARO alkyl group in the alpha position expressed with a general formula (1) at least, and a fluorine-containing copolymer which uses as an indispensable component the vinyl ether expressed with a general formula (2).

[0006]

[Formula 5]

[0007] (As for R1, a hydrogen independent is sufficient as the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-4, and R2 among a formula.) It is the annular solid which has the hydrocarbon group or aromatic series which may also include branching in a fluorine atom, a halogen atom, and an oxygen atom list, and an alicycle group. Or R3 It is the annular solid which has the hydrocarbon group or aromatic series which may also include branching in a fluorine atom, a halogen atom, and an oxygen atom list, and an alicycle group. an acid instability radical is contained in a part of R2 at least -- it is -- the fluorine-containing copolymer which can use the 3rd further specific component suitably -- a header -- And the combination of the copolymer and an acid generator concerned came to complete a header and this invention for discovering positive type engine performance sufficient as a resist ingredient.

[0008]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[0009] The fluorine-containing copolymer of this invention is attained by copolymerizing the fluorine-containing acrylic monomer of a general formula (1), and the vinyl ether of a general formula (2) as an indispensable component in a molecule at least.

[0010] That is, the fluorine-containing acrylic monomer of the general formula (1) which can be used by this invention is an acrylic-acid monomer which has the fluoro alkyl group of carbon numbers 1-4 in R1 which is an alpha position. A fluoro alkyl group desirable as R1 is CF<sub>3</sub> or C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>. Moreover, although R2 which can be used by this invention is an annular solid which has the hydrocarbon group or aromatic series which a hydrogen atom is sufficient as and may also include branching in a fluorine atom, a halogen atom, and an oxygen atom list, and an alicycle group, it needs to contain an acid

instability radical in the part at least. If the condition is fulfilled, the structure of R2 will not be limited. It is compounded by generally esterifying the compound of hydroxy group content to an alpha position with CF3, and an acrylic acid or acrylic-acid chloride with C4F9.

[0011] As an acid instability radical required for a part of R2 concerned, a representing [ by a permutation methyl group, 1-permutation ethyl group, 1-branching alkyl group, a silyl radical, a gel mill radical, an alkoxy carbonyl group, an acyl group, the adamantyl radical, etc. ] \*\*\*\*\* instability radical etc. can be mentioned, for example. As said permutation methyl group, for example A methoxymethyl radical, a methyl thiomethyl radical, An ethoxy methyl group, an ethyl thiomethyl radical, a methoxyethoxymethyl radical, A benzyloxymethyl radical, a benzyl thiomethyl radical, a phenacyl radical, a BUROMO phenacyl radical, A methoxy phenacyl radical, a methylthio phenacyl radical, alpha-methyl phenacyl radical, A cyclopropyl methyl radical, benzyl, a diphenyl methyl group, a triphenylmethyl radical, BUROMO benzyl, a nitrobenzyl radical, a methoxybenzyl radical, methylthio benzyl, An ethoxybenzyl radical, ethyl thio benzyl, a piperonyl radical, a methoxy carbonylmethyl radical, An ethoxy carbonylmethyl radical, an n-propoxy carbonylmethyl radical, an i-propoxy carbonylmethyl radical, an n-butoxy carbonylmethyl radical, a t-butoxy carbonylmethyl radical, etc. can be mentioned. As said 1-permutation ethyl group, for example Moreover, 1-methoxy ethyl group, 1-methylthio ethyl group, 1, and 1-dimethoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, 1-ethyl thio ethyl group, 1, and 1-diethoxy ethyl group, a 1-ethoxy propyl group, A 1-propoxy ethyl group, 1-cyclohexyloxy ethyl group, 1-phenoxy ethyl group, 1-phenylthio ethyl group, 1, and 1-JIFENOKISHI ethyl group, a 1-benzyloxy ethyl group, 1-benzyl thio ethyl group, 1-cyclo propylethyl radical, 1-phenylethyl radical, 1 and 1-diphenyl ethyl group, 1-methoxy carbonylethyl radical, a 1-ethoxy carbonylethyl radical, A 1-n-propoxy carbonylethyl radical, 1-isopropoxy carbonylethyl radical, a 1-n-butoxy carbonylethyl radical, a 1-t-butoxy carbonylethyl radical, etc. can be mentioned.

[0012] Moreover, as said 1-branching alkyl group, i-propyl group, sec-butyl, t-butyl, 1, and 1-dimethyl propyl group, 1-methylbutyl radical, 1, and 1-dimethyl butyl etc. can be mentioned, for example. Moreover, as said silyl radical, a trimethylsilyl radical, an ethyl dimethylsilyl radical, a methyl diethyl silyl radical, a triethyl silyl radical, i-propyl dimethylsilyl radical, a MECHIRUJI-i-propyl silyl radical, a tree i-propyl silyl radical, t-butyl dimethylsilyl radical, a methyl-di-t-butylsilyl radical, a tree t-butylsilyl radical, a phenyl dimethylsilyl radical, a methyl diphenyl silyl radical, a triphenyl silyl radical, etc. can be mentioned, for example. As said gel mill radical, for example Moreover, a trimethyl gel mill radical, an ethyl dimethyl gel mill radical, A methyl diethyl gel mill radical, a triethyl gel mill radical, an isopropyl dimethyl gel mill radical, A MECHIRUJI-i-propyl gel mill radical, a tree i-propyl gel mill radical, t-buthyldimethyl gel mill radical, a MECHIRUJI-t-butyl gel mill radical, a tree t-butyl gel mill radical, a phenyl dimethyl gel mill radical, a methyl diphenyl gel mill radical, a triphenyl gel mill radical, etc. can be mentioned. Moreover, as said alkoxy carbonyl group, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, an i-propoxy carbonyl group, a t-butoxycarbonyl group, etc. can be mentioned, for example.

[0013] As said acyl group, for example Moreover, an acetyl group, a propionyl radical, A butyryl radical, a hepta-noil radical, a hexa noil radical, a valeryl radical, a pivaloyl radical, An iso valeryl radical, a RAURI roil radical, a myristoyl radical, a PAL



MITOIRU radical, A stearyl radical, an oxalyl radical, a malonyl radical, a succinyl radical, a glutaryl radical, A horse mackerel POIRU radical, a PIPEROIRU radical, a SUBEROIRU radical, an azelaoyl radical, a SEBAKOIRU radical, An acryloyl radical, a PUROPIO roil radical, a methacryloyl radical, a KUROTO noil radical, me -- an oil radical, a MAREOIRU radical, a FUMAROIRU radical, a MESA KO noil radical, and a KANHO roil radical -- Benzoyl, a phthloyl radical, an iso phthloyl radical, a tele phthloyl radical, A naphthoyl radical, a toluoyl radical, a hydronalium ATOROPOIRU radical, an ATOROPOIRU radical, a cinnamoyl radical, a furoyl radical, a TENOIRU radical, a nicotinoyl group, an isonicotinoyl group, a p-toluenesulfonyl group, a mesyl radical, etc. can be mentioned. As said \*\*\*\*\* instability radical, for example Furthermore, a cyclo propyl group, A cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclohexenyl group, 4-methoxy cyclohexyl radical, A tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl radical, a tetrahydro thio pyranyl radical, Tetrahydro thiofuranyl group, 3-BUROMO tetrahydropyranyl group, Alkyl adamantyl radicals, such as 4-methoxy tetrahydropyranyl group, 4-methoxy tetrahydro thio pyranyl radical, 3-tetrahydrothiophene -1, 1-dioxide radical, a norbornene radical, an adamantyl radical, and a methyl adamantyl radical, etc. can be mentioned.

[0014] t-butyl, 1-methoxy ethyl group, 1-ethoxyethyl radical, the trimethylsilyl radical, the t-butoxycarbonyl group, the t-butoxy carbonylmethyl radical, especially the alkyl adamantyl radical, etc. are suitable as general substituents among these acid instability radicals.

[0015] Moreover, as for the R2 concerned, the part or all may be fluorinated. As a substituent of fluorine content, especially, it is a fluoro alkyl group and a hexafluoro carbinol radical, and the specific fluorine-containing substituent which the fluorine-containing substituent concerned gave to cyclic structure is mentioned to what is used suitably. Moreover, the substituent by which a part of acid instability radical mentioned above was fluorinated can also be used. It is beginning the positive type photosensitivity by the above-mentioned acid uneasy nature machine as a purpose which uses these R2, and making the descriptions, such as transparency, solubility to an organic solvent or an alkali water solution, a high glass transition point, etching resistance by cyclic structure, and adhesion, give, and it is possible to use properly for every applicable field of this invention, and it is also possible to use R2 of two or more classes for coincidence.

[0016] That is, it is making coincidence contain two kinds of R2 containing the substituent which consists of an acid instability radical as most desirable combination of R2 in this invention, and a fluorine.

[0017] As a presentation ratio of an acid uneasy radical required as R2 of a general formula (1), it is more than 10 mol % of the whole, and less than [ 10 mol % ] is not enough as a positive-resist property. Although especially the vinyl ether of the general formula (2) which can be used for this invention is not limited, the vinyl ether containing cyclic structure or a fluorine can use it suitably. That is, they are all the substituents except an independent hydrogen atom among what was explained by R2 mentioned above as R3 which can be used.

[0018] If desirable R3 is illustrated, the fluoro alkyl group and hexafluoro isopropyl group which have alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, a trifluoro ethyl group, and  $C_nF_{2n+1}$ , cyclopentyl, cyclohexyl, a NORUBORUNERU radical, an adamantyl radical, a butyl lactone radical, and the thing that combined the hydroxy

group and the hexafluoro carbinol radical with these further will be adopted preferably. If it illustrates concretely, as alkyl vinyl ether, the methyl vinyl ether, ethyl vinyl ether, propyl vinyl ether, isopropyl vinyl ether, butyl vinyl ether, isobutyl vinyl ether, sec-butyl vinyl ether, t-butyl vinyl ether, pentyl vinyl ether, hexyl vinyl ether, octyl vinyl ether, dodecyl vinyl ether, etc. can be raised. moreover, as perfluoroalkyl vinyl ether Perfluoromethylvinylether, perfluoro ethyl vinyl ether, Perfluoro propyl vinyl ether, perfluoro isopropyl vinyl ether, Perfluoro butyl vinyl ether, perfluoro isobutyl vinyl ether, Perfluoro-sec-butyl vinyl ether, perfluoro-t-butyl vinyl ether, Perfluoro pentyl vinyl ether, perfluoro hexyl vinyl ether, perfluoro octyl vinyl ether, perfluoro dodecyl vinyl ether, etc. can be raised. Moreover, hydroxymethyl vinyl ether, 2-hydroxyethyl vinyl ether, 3-hydroxy pro BIRUBINIRUETERU, 4-hydroxybutyl-vinyl-ether, 5-hydroxy pentyl vinyl ether, 6-hydroxy hexyl vinyl ether, diethylene-glycol mono-vinyl ether, polyethylene-glycol mono-vinyl ether, 1, and 4-cyclohexane dimethanol vinyl ether etc. is raised as vinyl ether which has hydroxyl. Allyl compound ether can also be used and the methyl allyl compound ether, the ethyl allyl compound ether, the propyl allyl compound ether, the butyl allyl compound ether, the benzyl allyl compound ether, the cyclohexyl allyl compound ether, etc. are raised as the example. As allyl compound ether which has hydroxyl, the allyl compound ether of polyhydric alcohol, such as alkylene glycol monoallyl ether, such as ethylene glycol monoallyl ether, propylene glycol monoallyl ether, diethylene glycol monoallyl ether, polyethylene-glycol monoallyl ether, and the hydroxy butyl allyl compound ether, or allyl alcohol, and glycerol monoallyl ether, is raised, for example. Moreover, the vinyl ether and the allyl compound ether which have an epoxy group are raised. Moreover, an acetoacetic-acid allyl compound etc. is raised as the vinyl ether containing a beta-keto ester group, or the allyl compound ether. Furthermore, the vinyl ether containing the silicon which has hydrolysis nature machines, such as trimethoxy vinyl ether, can also be raised.

[0019] although copolymerization of this invention is carried out considering the monomer of a general formula (1) and (2) as an indispensable component as already explained, it is independent in the monomer of the 3rd component in which still more nearly another copolymerization is possible -- or more than one can be used. It will not be limited especially if there is copolymerization reactivity under coexistence of a general formula (1) and (2) as the 3rd component. That is, if the 3rd component which is carried out by this invention and which can carry out a way is illustrated concretely, a copolymer with the monomer more than a kind of an olefin, fluoro olefin, hexafluoroacetone, annular olefin, and annular fluoro olefin, acrylic ester, methacrylic ester, fluorine-containing acrylic ester, fluorine-containing methacrylic ester, a styrene system compound, a fluorine-containing styrene system compound, a norbornene compound, a fluorine-containing norbornene compound, a maleic anhydride, and vinylsilane is suitable at least. Copolymerization is possible for other vinyl ether other than the range furthermore shown in the general formula (1). That is, as an olefin, vinyl fluoride, vinylidene fluoride, trifluoro ethylene, chlorotrifluoroethylene, tetrafluoroethylene, hexafluoropropylene, hexafluoro isobutene, octafluoro cyclopentene, etc. can be illustrated as fluoro olefins, such as ethylene and a propylene cyclohexene.

[0020] Moreover, although it can be used about an ester side chain as the acrylic ester which can be used by this invention, or methacrylic ester that there is especially no limit If a well-known compound is illustrated, methyl acrylate or methacrylate, Ethyl acrylate

or methacrylate, n-propylacrylate, or methacrylate, Isopropyl acrylate or methacrylate, n-butyl acrylate, or methacrylate, Isobutyl acrylate or methacrylate, n-hexyl acrylate, or methacrylate, n-octyl acrylate or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, or methacrylate, Laurylacrylate or methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, or methacrylate, The alkyl ester of acrylic acids, such as 2-hydroxypropyl acrylate or methacrylate, or a methacrylic acid, Acrylate or methacrylate containing ethylene glycol, propylene glycol, and a tetramethylene glycol radical, Furthermore, acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, Partial saturation amides, such as N-methylol methacrylamide and diacetone acrylamide, Vinylsilane, the acrylic acid, or methacrylic ester of acrylonitrile, a methacrylonitrile, and alkoxy silane content, t-butyl acrylate or methacrylate, 3-oxocyclohexyl acrylate, or methacrylate, Adamanthyl acrylate or methacrylate, alkyl adamantyl acrylate, or methacrylate, Acrylate with ring structures, such as cyclohexyl acrylate or methacrylate, tricyclo deca nil acrylate or methacrylate, a lactone ring, and a norbornene ring, or methacrylate, an acrylic acid, a methacrylic acid, etc. can be used. It is also possible to copolymerize a maleic acid, a fumaric acid, a maleic anhydride, etc. as the above-mentioned acrylate compound and analogue of alpha cyano group content furthermore. Moreover, the fluorine-containing acrylic ester which can be used by this invention, and fluorine-containing methacrylic ester are the acrylic ester or methacrylic ester which contained the fluorine to the ester part, and the cyano group may be introduced into the alpha position. That by which some ester side chains explained as above-mentioned acrylic ester or methacrylic ester were fluorinated as a monomer which contains a fluorine to the ester part can be especially used without a limit. That is, it is the acrylic ester or methacrylic ester which has the unit which has a fluoro alkyl group, the fluorine-containing benzene ring by which it is the unit which lives cyclic structure and a fluorine together again, and the cyclic structure was permuted by the fluorine or the trifluoromethyl radical, a fluorine-containing cyclopentane ring, a fluorine-containing cyclohexane ring, a fluorine-containing cycloheptane ring, a fluorine-containing NORUBORUNERU radical and the NORUBORUNERU radical of fluorine-containing substituent content, the adamantyl radical of fluorine-containing substituent content, etc. as an above-mentioned ester part. Moreover, the ester of the acrylic acid whose ester part is t-butyl ester group of a \*\* fluorine, or a methacrylic acid etc. is usable.

[0021] Furthermore, a hexafluoro carbinol radical besides being styrene, fluorination styrene, hydroxystyrene, etc. as the styrene system compound which can be used for this invention, and a fluorine-containing styrene system compound can also use the compound united [ one or more ]. Moreover, the styrene which permuted hydrogen by the trifluoromethyl radical or hydroxystyrene, the above-mentioned styrene which the halogen, the alkyl group, and the fluorine-containing alkyl group combined with the alpha position, or a fluorine-containing styrene system compound is usable.

[0022] A norbornene compound and a fluorine-containing norbornene compound are norbornene monomers which have one nucleus or two or more nuclear structures, and these can be especially copolymerized with the monomer of general formula (1) - (4) without a limit. Under the present circumstances, the norbornene compound which performed the Diels Alder addition reaction using unsaturated compounds, such as a fluorine-containing olefin, allyl alcohol, fluorine-containing allyl alcohol, an acrylic acid, alpha fluoro acrylic acid, a methacrylic acid, vinyl ester, fluorine-containing vinyl ester, all acrylic ester indicated on these specifications or methacrylic ester, fluorine-containing

acrylic ester, or methacrylic ester, and a cyclopentadiene and cyclohexadiene is adopted preferably.

[0023] On the other hand, although the allyl compound ether, vinyl ester, etc. are generally deficient in general formula (1) - (4) by this invention, and polymerization reactivity with the monomer of a formula (5), introducing by the copolymerization ratio is possible, for example, it is alkyl vinyl ether which may contain hydroxy groups, such as a methyl group, an ethyl group, a hydroxyethyl radical, and hydroxy butyl, and a part or all of the hydrogen may be permuted by the fluorine. Moreover, the monomer by which a part or all of hydrogen of hydrogen, annular mold vinyl ether with carbonyl association, and those annular mold vinyl ether was permuted with the fluorine in cyclohexyl vinyl ether or its cyclic structure can also be used. In addition, if it is the allyl compound ether, vinyl ester, and a compound well-known also about vinylsilane, it is possible to use it without a limit especially. Moreover, independent use or two or more sorts of concomitant use are sufficient as the copolymeric compound as the 3rd component explained by this invention.

[0024] If the 3rd component which can be suitably used by this invention is mentioned, it will be the monomer shown in a general formula (3), (4), (6), and a formula (5).

[0025]

[Formula 6]

[0026] (Among the general formula (6), R<sub>4</sub> is the alkyl group of the carbon numbers 1-20 which may also include branching, the aryl group of carbon numbers 6-20, and the cycloalkyl radical of carbon numbers 3-20, and may contain the fluorine partially) .

[0027] The hexafluoro carbinol radical of a general formula (3) and (4) can also be protected among these by the same acid unstable radical as R<sub>2</sub>, or other substituents. According to this invention, although there is especially no limit as a copolymerization presentation ratio of the monomer of a general formula (1) and (2) and it is adopted, choosing among 10 - 100% is desirable. It is 20 - 100% still more preferably, and resolution sufficient at less than 20% is not discovered. Although it will not be restricted especially if it is the approach generally used as a polymerization method of the high molecular compound concerning this invention, a radical polymerization, ionic polymerization, etc. are desirable and it is also possible to use coordinated anionic polymerization, living anionic polymerization, etc. by the case. Here, a more general radical polymerization method is explained. Namely, what is necessary is just to carry out under existence of a radical polymerization initiator or the source of radical initiation by actuation of either a batch process, half-continuous system or continuous system with

well-known polymerization methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, or an emulsion polymerization.

[0028] Although not limited especially as a radical polymerization initiator, an azo system compound, a peroxide system compound, and a redox system compound are mentioned as an example, and azobisisobutyronitril (azobisisobutyronitrile), diisopropyl peroxy dicarbonate, di-n-propyl peroxy dicarbonate, t-butylperoxy pivalate, t-butylperoxy neodecanoate, a benzoyl peroxide, etc. are especially desirable.

[0029] Especially the reaction container used for a polymerization reaction is not limited. Moreover, a polymerization solvent may be used in a polymerization reaction. As a polymerization solvent, what does not check a radical polymerization is desirable, and alcohols solvents, such as hydrocarbon systems, such as ketone systems, such as ester systems, such as ethyl acetate and n-butyl acetate, an acetone, and methyl isobutyl ketone, toluene, and a cyclohexane, isopropyl alcohol, and ethylene glycol monomethyl ether, etc. are typical. Moreover, it is also possible to use various solvents, such as water, an ether system, a cyclic ether system, a chlorofluorocarbon system, and an aromatic series system. Even if these solvents mix two or more kinds even when they are independent or, they can be used. Moreover, a regulator like a mercaptan may be used together. The reaction temperature of a copolymerization reaction is suitably changed by a radical polymerization initiator or the source of radical polymerization initiation, its 20-200 degrees C are usually desirable, and its 30-140 degrees C are especially desirable.

[0030] Thus, although all of a well-known approach can be used as an approach of removing the organic solvent or water which is a medium from the solution or dispersion liquid of the high molecular compound concerning this invention obtained, if an example is given, there are approaches, such as a heating distillate under reprecipitation filtration or reduced pressure. Moreover, a polymerization can be carried out in an organic solvent and it can also make to use it as a resist constituent as it is into resist \*\*\*\*\* with the solvent substitution method using the difference of the boiling point.

[0031] Moreover, the acid instability radical of the general formula (1) mentioned above, (3), and (4) can also be made to give as a macromolecule reaction after a polymerization.

[0032] as the number average molecular weight of the high molecular compound concerning this invention -- usually -- 1,000-100,000 -- the range of 3,000-50,000 is preferably suitable.

[0033] Next, the positive-resist constituent using the fluorine-containing copolymer explained so far is described.

[0034] The resist constituent of this invention usually dissolves the fluorine-containing copolymer of this invention in an organic solvent, and application is presented with it. Although it will not be restricted especially if the fluorine-containing copolymer is meltable as an organic solvent which can be used Ether, ester, ether ester, ketones, and ketone ester Amides, amide ester, lactams, lactone, and hydrocarbons (halogenation) can be mentioned. More specifically Ethylene glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol dialkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, propylene glycol dialkyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate and propylene glycol monoalkyl ether acetate Acetic ester, hydroxyacetic acid ester, lactate, and alkoxy acetic ester Ring type ketones, acetoacetic ester, and pyruvic-acid ester (\*\*) Propionic-acid ester, N, and N-dialkyl formamides, N, and N-dialkyl acetamides, N-alkyl pyrrolidones, gamma-lactone, aliphatic hydrocarbon (halogenation), and aromatic hydrocarbon (halogenation) can be

mentioned.

[0035] As an example of such a solvent, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, the ethylene glycol mono--n-propyl ether, Ethylene glycol mono--n-butyl ether, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, the diethylene GURIKORUJI-n-propyl ether, Diethylene GURIKORUJI-n-butyl ether, ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono--n-propyl ether acetate, Isopropenyl acetate, isopropenyl propionate, toluene, A xylene, a methyl ethyl ketone, a cyclohexanone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 2-hydroxy ethyl propionate, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, ethoxy ethyl acetate, Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, methyl lactate, Ethyl lactate, lactic-acid n-propyl, lactic-acid i-propyl, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, ethyl acetate, n-propyl acetate, N-butyl acetate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, N-methyl pyrrolidone, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, etc. can be mentioned. Propylene glycol monoalkyl ether acetate, 2-heptanone, lactate, 2-hydroxy propionic-acid ester, and 3-alkoxy propionic-acid ester are desirable among these solvents. Said solvent is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0036] Furthermore, it responds to said solvent at the need. Benzyl ethyl ether, G n hexyl ether, The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Acetonylacetone, an isophorone, a caproic acid, a caprylic acid, 1-octanol, 1-nonanol, benzyl alcohol, benzyl acetate, ethyl benzoate, One or more sorts of high boilers, such as a petroleum naphtha solvent, a paraffin series solvent, etc. of oxalic acid diethyl, a diethyl maleate, gamma-butyrolactone, ethylene carbonate, propylene carbonate, ethylene-glycol-monophenyl-ether acetate, and a TAPEN system, can also be added.

[0037] The resist constituent by this invention is a type which the solubility over an alkaline water solution discovers according to an operation of an acid. That is, by having been insoluble or refractory in the alkaline water solution, and having irradiated the activity energy line, it hydrolyzes with the acid generated from the acid generator, and the fluorine-containing copolymer of this invention with an acid unstable substituent comes to show solubility to an alkaline water solution, before an activity energy line is irradiated. Although it will not be limited especially if strong acid is generated with light, an electron ray, an X-ray, etc. as an acid generator which can be used for this invention, the onium salt compound of super-strong acid is especially desirable. If an example is illustrated concretely, diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, Diphenyliodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, diphenyliodonium 10-camphor sulfonate, Screw (4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Screw (4-t-buthylphenyl) iodonium nona fluoro-n-butane sulfonate, Screw (4-t-buthylphenyl) iodonium camphor sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium nona fluoro-n-butane sulfonate, triphenylsulfonium 10-camphor sulfonate, etc. are desirable. Moreover, the onium salt compound using super-strong acid, such as fluorine-containing sulfonyl imide [for example, HN (O<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], is also adopted suitably. Moreover, a halogen content compound, a sulfonate compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. can be used other than said onium salt compound. Other acid generators

of these are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0038] Moreover, although an acid diffusion control agent is generally blended with a resist constituent, in this invention, the class can also be especially used without a limit. The nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with the exposure or heat-treatment in the formation process of a resist pattern especially is desirable. As such a nitrogen-containing organic compound, for example as a nitrogen-containing organic compound For example, n-hexylamine, n-heptyl amine, n-octyl amine, Monoalkyl amines, such as n-nonyl amine and n-DESHIRU amine; G n butylamine, G n-pentylamine, G n-hexylamine, a G n-heptyl amine, Dialkyl amines, such as a G n-octyl amine, a G n-nonyl amine, and a G n-DESHIRU amine; Triethylamine, Tree n propylamine, tree n butylamine, tree n-pentylamine, Tree n-hexylamine, a tree n-heptyl amine, a tree n-octyl amine, Alkylamine, such as a tree n-nonyl amine and a tree n-DESHIRU amine; An aniline, N-methylaniline, N.N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, a diphenylamine, Aromatic amine, such as a triphenylamine and 1-naphthylamine; alkanolamines, such as ethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, can be mentioned. As a nitrogen-containing compound (II), for example Ethylenediamine, N and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, A tetramethylenediamine, a hexamethylenediamine, N and N, N', N'-tetrakis (2-hydroxyethyl) ethylenediamine, N, N, N', N'-tetrakis (2-hydroxypropyl) ethylenediamine, - diamino diphenylmethane, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenyl ether, A - diamino benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-diamino diphenylamine, A 2 and 2'-screw (4-aminophenyl) propane, a 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, and 4-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, and 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene etc. can be mentioned. As a nitrogen-containing compound (III), formamides, such as a polymer of polyethyleneimine, the poly allylamine, and dimethylaminoethyl acrylamide, or N-methyl formamide, N.N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, a propione amide, a benzamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned, for example. As said urea compound, urea, methyl urea, 1, and 1-dimethylurea, 1, 3-dimethylurea, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl urea, 1, 3-diphenyl urea, tributyl thiourea, etc. can be mentioned, for example. As said nitrogen-containing heterocyclic compound, for example An imidazole, benzimidazole 2-methylimidazole, 4-methyl imidazole, 2-phenylimidazole, Imidazole derivatives, such as 4-phenyl imidazole and 4-methyl-2-phenylimidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, an N-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, nicotinamide, a quinoline, 8-oxyquinoline, Pyrazine besides pyridines, such as an acridine, a pyrazole, pyridazine, Kino ZARIN, pudding, pyrrolidine, piperidine, morpholine, 4-methyl morpholine, piperazine, 1, 4-dimethyl piperazine, 1, and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane etc. can be mentioned. Said acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts.

[0039] A surfactant is blended by the case as an additive of a resist constituent. The purpose shows the operation which improves surface smoothing, striae SHON, development nature, etc. As such a surface active agent, although either an anion system, a cation system the Nonion system or both sexes can be used, a desirable surface active agent is the Nonion system surface active agent. The loadings of a surfactant are usually

below 2 weight sections as an active principle of a surfactant to all the resinous principle 100 weight sections in a radiation-sensitive resin constituent.

[0040] In addition, it is also possible to carry out mixed use of sensitizers, such as acetophenones, benzophenones, naphthalene, a biacetyl, eosine, a rose bengal, pyrenes, anthracene, and phenothiazins, a color or a pigment, an antihalation agent, a preservation stabilizer, a defoaming agent, the configuration amelioration agent, etc.

[0041] With means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating, after the constituent solution prepared as mentioned above forms a resist coat on a silicon wafer, the wafer covered with aluminum, and the substrate in each process used for semiconductor manufacture, it performs heat-treatment (henceforth "PB") and, subsequently exposes it on this resist coat through a predetermined mask pattern. As a radiation which can be used in that case, charged-particle lines, such as a bright line spectrum (wavelength of 254nm) of a mercury-vapor lamp, a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), F2 laser (wavelength of 157nm), and X-rays, such as a synchrotron radiation line, an electron ray, etc. can use Ar2, ArKrF laser, etc. further. Moreover, exposure conditions, such as a dose, are suitably selected according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of additive, etc. In order to raise the sensibility of the appearance of a resist, as for after exposure, heat-treating (henceforth "PEB") is desirable. Although the heating condition changes according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C. Then, a predetermined resist pattern is formed by developing negatives with an alkali developer.

[0042] The alkaline water solution which usually dissolved one or more sorts of alkaline compounds, such as alkali-metal hydroxide, aqueous ammonia, alkylamine, alkanolamine, heterocyclic amine, tetra-alkylammonium hydroxide, choline, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene, one to 10% of the weight as an alkali developer, for example so that it might become 2 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Especially a desirable alkali developer is a water solution of tetra-alkylammonium hydroxide. Moreover, optimum dose addition of water-soluble organic solvents, surfactants, etc., such as a methanol and ethanol, can also be carried out at the developer which consists of said alkaline water solution. In addition, in using the developer which consists of an alkaline water solution in this way, generally it rinses after development.

[0043] The additive in which the applicable field of this invention has a miscibility by request further, for example, additional resin, a plasticizer, a stabilizer, a coloring agent, a surface active agent, a thickener, a leveling agent, a defoaming agent, a compatibilizer, an adherence agent, an antioxidant, etc. can make an additive contain variously.

[0044]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In manufacturing the positive-resist constituent of this invention, the polymerization of the fluorine-containing copolymer was carried out. The cable address or structure of a monomer is as being shown below.

[0045]

TFMA-B : alpha-trifluoro methylacrylic acid t-butyl TFMA-TFE : alpha-trifluoro methylacrylic acid trifluoro ethyl TFMA-HFIP : alpha-trifluoro methylacrylic acid hexa



isopropyl TFMA-MAD : alpha-trifluoro methylacrylic acid methyl adamantyl (refer to the following figure)

TFMA-H-BisHFAB : the following monomer [0046]

[Formula 7]

[0047]

TFE-VE : TORIFURURO ethyl-vinyl-ether cyclohexyl vinyl ether : Cyclohexyl vinyl ether HEVE : Hydroxyethyl vinyl ether C8F17 ethyl vinyl ether : The following monomer [0048]

[Formula 8]

[0049] 4-HFA-ST : 4-(2-hydroxy hexafluoro isopropyl) styrene (refer to the following figure)

3, 5-HFA-ST : 3, 5-screw (2-hydroxy hexafluoro isopropyl) styrene (refer to the following figure)

[0050]

[Formula 9]

[0051]

TFM-VA : Trifluoro methylvinyl acetate MA-B : Methacrylic acid t-butyl TFMA-M : alpha-trifluoro methylacrylic acid methyl CTFE : Chlorotrifluoroethylene OFCPE : octafluoro cyclopentene "the synthetic example 1" alpha-trifluoromethyl methacrylic acid [ ] -- the glass reactor equipped with the example agitator of t-butyl / alpha-trifluoromethyl methacrylic-acid trifluoro ethyl / trifluoro ethyl vinyl ether -- alpha-trifluoromethyl methacrylic-acid-t-butyl (hereafter) 10.0g (51mmol) called TFMA-B, alpha-trifluoro methylacrylic acid trifluoro ethyl (It is hereafter called TFMA-TFE) 11.3g

(51mmol), trifluoro ethyl vinyl ether 6.4g (51mmol), 0.27g [ of t-butylperoxy perpivalate ] (P-PV) (1.53mmol) and toluene 13.8ml was taught, and nitrogen permuted the inside of a reactor. The temperature up of the reactor was carried out gradually, and it reacted, stirring at 60 degrees C for 64 hours. n[ once adding 20ml of tetrahydrofurans and dissolving resin after reaction termination ]-hexane 500ml -- it supplied to inside, reprecipitated, resin was deposited, this was filtered, and resin was taken out. The polymer of a white solid-state was obtained by carrying out a vacuum drying at 70 degrees C. Yield of 11.6g (42% of yield). Some obtained resin dissolved in the tetrahydrofuran and it measured the molecular weight which used polystyrene as the standard substance with gel permeation chromatography (G.P.C). Consequently, molecular weight and its distribution were  $M_n=19,000$ ,  $M_w=32,300$ , and molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) =1.7. The reaction condition etc. was shown in Table 1. The solubility over a solvent was meltable to an acetone, methyl isobutyl ketone (MIBK), and a tetrahydrofuran, and insoluble to n-hexane.

"Synthetic examples 2-8" And "example 1 of a synthetic comparison" The resin which changes a monomer and is shown in the synthetic examples 2-8 by the same actuation as the synthetic example 1 was compounded. The reaction condition and the result were shown in Table 1. The solubility over a solvent was meltable to an acetone, methyl isobutyl ketone (MIBK), and a tetrahydrofuran, and insoluble to n-hexane.

"The synthetic example 2" () A TFMA-MAD/C8F 17 ethyl-vinyl-ether system "synthetic example 3" (TFMA-B/TFMA-H-BisHFAB / cyclohexyl vinyl ether) system "synthetic example 4" (TFMA-B/C8F17 ethyl-vinyl-ether / 4-HFA-ST) system "the synthetic example 5" A system "synthetic example 6" (TFMA-B / cyclohexyl vinyl ether / OFCPE) system "synthetic example 7" (TFMA-MAD / hydroxy butyl vinyl ether / TFM-V) system "the synthetic example 8" (TFMA-MAD/C8F17 ethyl vinyl ether / 3, 5-HFA-ST) (FMA-B / trifluoromethyl vinyl ether / CTFE) System "example 1 of synthetic comparison" (TFMA-M / trifluoro ethyl vinyl ether) system [0052]

[Table 1]

[0053] "Example 1" The fluorine-containing copolymer 100 weight section obtained in the synthetic example 1 was dissolved so that the total solid content concentration might become 15% to propylene glycol monomethyl ether (solution 1A). Subsequently, carried out triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate as an acid generator, Solution A was made to carry out the 0.5 weight section dissolution of the tree n-octyl amine as 2 weight sections and an acid diffusion control agent, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the resist solution (solution 1B) was adjusted. The spin coat of these was carried out, and when the light transmittance of 100 nanometers of thickness was measured with light with a wavelength of 157nm which is vacuum ultraviolet radiation, 78% of high transparency was shown.

[0054] Subsequently, after carrying out the spin coat of this solution 1A on the 6 inches silicon wafer and obtaining the film of 155 nanometers of thickness, when it dried at 80 degrees C, it was insoluble in the 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. On the other hand, when the spin coat of the solution 1B was carried out similarly, the resist film of 151 nanometers of thickness was obtained. Next, after performing prebaking for 60 seconds at 80 degrees C, when KrF excimer laser 248nm was irradiated and it heated for 120 seconds at 120 degrees C, it dissolved in the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight. As a result of development, the dissolution pattern was good and the resist behavior of a good positive type was checked from a development defect not having been seen, either. A result is shown in a table.

The resin obtained in the example 2 of "examples 2-8" composition was dissolved so that the total solid content concentration might become 15% to propylene glycol monomethyl ether like an example 1 (solution 2A). The propylene-glycol-monomethyl-ether solution (solutions 3A-8A) of examples 3-8 was obtained still more nearly similarly.

[0055] Next, it mixed to the fluorine-containing copolymer 100 weight section obtained

in each synthetic example to Solutions 2A-8A by the presentation shown in the 1st table by the presentation which shows an acid generator and an acid diffusion control agent in a table, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the resist solution (3B-8B) was adjusted. When the 157nm transparency of these solutions was measured, it was the high transparency which all show in a table. Subsequently, after carrying out the spin coat of these solutions 2A-8A on the 6 inches silicon wafer and obtaining the film of each thickness, when it dried at 80 degrees C, it was insoluble in the 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. On the other hand, when the spin coat of the solution 2B - 8B was carried out similarly, the resist film of 151 nanometers of thickness was obtained. Next, after performing prebaking for 60 seconds at 80 degrees C, when KrF excimer laser 248nm was irradiated and it heated for 120 seconds at 120 degrees C, it dissolved in the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight. As a result of development, the dissolution pattern was good and the resist behavior of a good positive type was checked from a development defect not having been seen, either. The result is shown in a table.

The resin obtained in the example 2 of the "example 1 of comparison" composition comparison was dissolved so that the total solid content concentration might become 15% to propylene glycol monomethyl ether like an example 1 (solution 2H).

[0056] Next, it mixed to the fluorine-containing copolymer 100 weight section obtained in the example 2 of a synthetic comparison to the solution by the presentation shown in the 1st table by the presentation which shows an acid generator and an acid diffusion control agent in a table, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the resist solution (2I) was adjusted. When the 157nm transparency of these solutions was measured, it was the high transparency which all show in a \*\* table. Subsequently, after carrying out the spin coat of these solution 2H on the 6 inches silicon wafer and obtaining the film of each thickness, when it dried at 80 degrees C, it was insoluble in the 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. On the other hand, when the spin coat of the resist solution 2I was carried out similarly, the resist film of 149 nanometers of thickness was obtained. Next, although KrF excimer laser 248nm was irradiated and it heated for 120 seconds at 120 degrees C after performing prebaking for 60 seconds at 80 degrees C, it was insoluble in the 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. The result is shown table 2.

[0057]

[Table 2]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**